ELECTRODO SELECTIVO DE COBRE

Código 96 57

Manual del Usuario

Garantía

Los electrodos están garantizados contra cualquier defecto de fabricación.
CRISON reemplazará gratuitamente los sensores que, una vez verificados por nuestro servicio postventa, sean considerados “con defecto de origen”.
La garantía de los sensores no cubre los defectos causados por:
- un uso inadecuado,
- el desgaste normal del sensor,
- el lógico desgaste prematuro que provocan ciertas muestras,
- los daños causados por accidente.

Validez
6 meses.

En caso de avería

Contactar con el Servicio Postventa de CRISON.
Si el electrodo debe enviarse a Alella le adjudicaremos un Número de Intervención.
Enviar el electrodo a Alella, a portes pagados, indicando el Número de Intervención adjudicado.

CRISON INSTRUMENTS S.A.
Riera Principal 34-36
E-08328 ALELLA – Barcelona

SERVICIO POSTVENTA
Tel. 935 550 318
Fax 935 400 857
E-Mail: postventa@crison.es

Indice

Garantía 2
Presentación 4
Especificaciones 4
Instrumentos y accesorios necesarios 4
Disoluciones necesarias 5
Preparación de los electrodos 5
Consideraciones prácticas 5
Calibración 5
Determinación del contenido total de cobre mediante medida directa 6
Método de adición estándar 7
Determinación de ion cúprico mediante valoración 7
Mantenimiento del electrodo 8
Tabla de conversión 8
Problemas, posibles causas y soluciones 9
Un poco de teoría 10
Accesorios de recambio 11

Presentación

Aplicaciones
El electrodo selectivo de cobre está diseñado para medir la concentración del ion cúprico en medios acuosos. Está especialmente indicado para el análisis de baños galvánicos y aguas. Se puede utilizar en titraciones complexométricas para la determinación de otros iones como bario, calcio, cobalto, magnesio, etc.

Modo de uso

Importante

- El electrodo se suministra listo para su utilización. La membrana está ubicada en la parte inferior del cuerpo del electrodo. No se precisa electrolito interno. Es un sensor sin mantenimineto.
- Cuando el electrodo se agote debe sustiruirse por uno nuevo.
- Este electrodo debe utilizarse siempre junto a un electrodo de referencia relleno de electrolito interno KNO_3 1M (código 95 21).
- Los electrodos selectivos CRISON también funcionan con instrumentos de otras marcas.

Especificaciones

Tipo de membrana selectiva: De estado sólido

Escala de medida: 0.1 ppm…6 g/l

Escala lineal de medida: A partir de 3 ppm

Condiciones de trabajo: pH 3…5.5, 0…50ºC

Interferencias:
S^{2-}, Fe^{3+}.

Precisión: En ausencia de iones interferentes, se puede obtener una precisión mejor que ±0,5 mV, que corresponde a ±4% de la concentración medida.

Instrumentos y accesorios necesarios

- Electrodo de referencia con sistema de referencia Ag/AgCl y cámara para el electrolito intermedio
- Ionómetro o pH/mV-metro con resolución de 0.1 mV
- Agitador
- Soporte para los electrodos
- Vasos de medida de plástico
- Pipetas
- Matraces

Disoluciones necesarias

- Agua desionizada para preparar las distintas disoluciones. Cuando se determinan concentraciones muy bajas de Cobre (<10-4 mol/l), es preferible utilizar agua doblemente destilada.
- Electrolito intermedio KNO_3 1 M (código 95 21) para el electrodo de referencia.
- Disolución Ajustadora de Fuerza Iónica (ISA) $NaNO_3$ 5 M.
  Preparación:
  Pesar 42.5 g de nitrato sódico, reactivo analítico, disolver en un matraz de 100 ml y enrasar hasta la marca.
- Disolución patrón “madre” de cobre 0.1 mol/l Cu^{2+} o 1 g/l Cu^{2+}, preparada a partir de nitrato de cobre, reactivo analítico.

Preparación de los electrodos

Electrodo ion selectivo

Conectar el electrodo al cable y éste a la entrada correspondiente del instrumento.
Para utilizar el electrodo, retirar el capuchón protector, procurando no tocar la membrana ion selectiva.
Acondicionar el electrodo sumergiéndolo durante 30 min. en una solución de cobre 0.001 M.

Electrodo de referencia

Ver manual del electrodo de referencia.

Consideraciones prácticas

- Tanto las muestras como las disoluciones de calibración deben tener la misma temperatura.
- Todas las medidas deben efectuarse con las mismas condiciones de agitación.
- Los daños (rayaduras, etc.) y los depósitos en la superficie de la membrana sensible interfieren en la respuesta del electrodo (ver Mantenimiento del electrodo).
- Asegurar que el pH de todas las disoluciones (patrones y muestras) es inferior a pH 6 para evitar la precipitación de $Cu(OH)_2$.
- Muestras concentradas (>0.1 M) deben diluirse antes de efectuar las medidas.
- El ion cúprico forma sales insolubles con los iones hidroxilo, fosfato y sulfuro. También forma complejos con especies como acetato, amoníaco, citratos, amino-ácidos y EDTA. La complejación depende de la concentración del agente complejante, de la concentración del ion cúprico, del pH. El electrodo selectivo es sensible únicamente al ion cúprico libre.

Calibración

Preparación de las disoluciones patrón

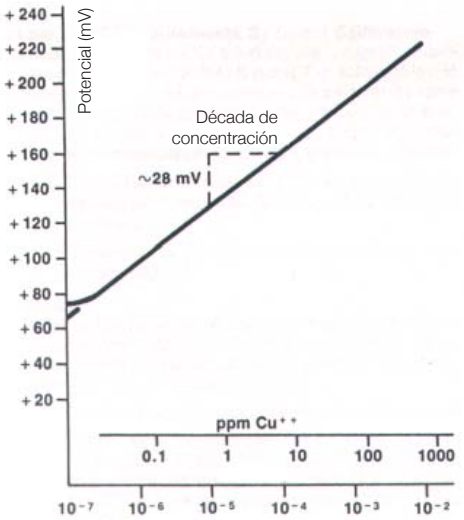
- Preparar las disoluciones con diferentes concentraciones de cobre diluyendo la disolución patrón “madre” con agua desionizada. Los patrones deben cubrir las concentraciones esperadas en las muestras.
- Por cada 100 partes de disolución patrón añadir 2 partes de Ajustador de Fuerza Iónica.

Es recomendable siempre trabajar con disoluciones patrón recien preparadas.

Calibración

- Calibrar sucesivamente con distintas concentraciones de cobre (preferiblemente en orden creciente de concentración). Para ello, sumergir ambos electrodos, el de cobre y el de referencia, en la disolución patrón y poner en marcha el agitador. Esperar que el valor medido se estabilice y anotar el valor final.
- Antes de sumergir los electrodos en la siguiente disolución deben lavarse con abundante agua desionizada y secarse cuidadosamente con papel absorbente. La membrana selectiva no se debe frotar. Es recomendable secarla por contacto.
- El número de patrones utilizados y la frecuencia de calibración dependen de las condiciones de trabajo y de la precisión requerida por el usuario.

Curva típica de calibración de un electrodo de cobre.



Construir la gráfica de mV leídos (ordenada) frente al logaritmo decimal de la concentración de los patrones utilizados (abcisa). Determinar la pendiente del electrodo a partir de la recta obtenida.

En función del instrumento de medida utilizado este cálculo se puede automatizar.

La pendiente teórica del electrodo selectivo de cobre, en el intervalo lineal de respuesta, es de 29.58 mV/década de concentración a 25°C.

En la práctica la pendiente obtenida en la calibración es la principal característica que indica el buen o mal funcionamiento del electrodo.

Determinación del contenido total de cobre mediante medida directa

Preparación de las muestras

Por cada 100 partes de muestra, añadir 2 partes de Ajustador de Fuerza Iónica..

Medidas directas

Para la medida proceder de la misma manera que en la calibración, anotando el valor estabilizado de mV. Utilizando la gráfica de calibración, determinar la concentración de cobre en la muestra.

En función del instrumento utilizado, el resultado se obtiene directamente en las unidades programadas.

Después de las medidas

- Lavar el electrodo de cobre. Almacenarlo seco.
- Lavar el electrodo de referencia. Para su conservación cerrar el orificio de relleno con el tapón. Si el electrodo no se va a utilizar durante un largo período de tiempo, vaciar el electrolito de referencia.

Método de adición estándar

La concentración de cobre en una disolución se puede determinar mediante la adición de una cantidad conocida de ion cúprico. El método de adición estándar se utilizar para verificar los resultados de una calibración o para medir la concentración total del ion cúprico en presencia de agentes complejantes.
Generalmente se debe seguir el procedimiento descrito a continuación:
1. Medir el potencial E_p en la muestra (acondicionada si es necesario).
2. Añadir una cantidad conocida de cobre, preferiblemente en forma de disolución patrón. Esta adición debe provocar un cambio de potencial de aprox. entre 10 - 30 mV.
3. Medir el potencial E_{ps} en la disolución enriquecida.
La concentración de ion cúprico en la disolución original se puede calcular mediante la formula:

$$C_p = \frac{C_s \left(\frac{V_s}{V_p + V_s}\right)}{10^{\frac{E_{ps} - E_p}{S}} - \left(\frac{V_p + V_s}{V_p}\right)}$$

Donde:
C_p = concentración de Cu^{2+} en la muestra
C_s = concentración de Cu^{2+} en la disolución patrón
V_p = volumen de la muestra (ml)
V_s = volumen de la disolución patrón añadida (ml)
E_p = potencial medido en la muestra (mV)
E_{ps} = potencial medido en la muestra enriquecida (mV)

Si la dilución provocada por la adición de la disolución patrón es muy pequeña (si $V_s < 1/100V_p$) la ecuación se puede simplificar.

$$C_p = \frac{C_s \left(\frac{V_s}{V_p}\right)}{10^{\frac{E_{ps} - E_p}{S}} - 1}$$

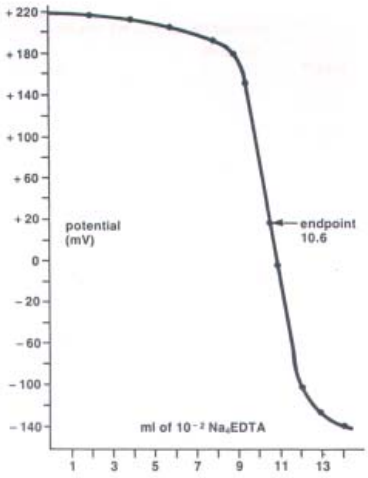
La pendiente (S) del electrodo selectivo de cobre depende principalmente de la temperatura. A continuación se muestran las pendientes teóricas a distintas temperaturas.

T(ºC)	S	T(ºC)	S
0	27.10	25	29.58
10	28.10	30	30.07
20	29.08	40	31.07
		50	32.06

Determinación de cobre mediante titración

El electrodo selectivo se puede utilizar para la determinación del ion cúprico mediante valoración con EDTA.
Para evitar interferencias por la complejación del EDTA con iones alcalino-terreos (estables a pH alcalinos), la titración debe llevarse a cabo a pH ácido. Otras interferencia se pueden eliminar ajustando adecuadamente el valor de pH de la muestra y mediante la adición de agentes mascarantes.
Es recomendable que la concentración del EDTA sea entre 10 y 20 veces mayor que la concentración del ion cúprico a determinar.

Curva típica de valoración de 10^{-3}M $CuCl_2$ con 10^{-2}M Na_4EDTA



Mantenimiento del electrodo

Para eliminar los depósitos en la membrana, ésta previamente humedecida, puede pulirse con un papel abrasivo muy fino. Después de este tratamiento el electrodo puede sufrir pequeñas desviaciones de potencial por lo que debe recalibrarse a intervalos frecuentes.

Almacenamiento

El electrodo de cobre se debe conservar seco y limpio con el capuchón protector puesto.

Tabla de conversión

Para la conversión a otras unidades, utilizar los siguientes factores:

Dato	Multiplicar por	Para obtener
mol/l Cu^{2+}	63,54 . 10^3	mg/l Cu^{2+}
Dato	**Dividir por**	**Para obtener**
mg/l Cu^{2+}	63,54 . 10^3	mol/l Cu^{2+}

Relaciones entre unidades de concentración:

mol/l Cu^{2+}	mg/l Cu^{2+}
10^{-1}	63,54
10^{-2}	635,4
10^{-3}	63,54
10^{-4}	6,354

Problemas, posibles causas y soluciones

Valor fuera de la escala de medida

Posibles causas	Solución
Mal contacto en el conector del electrodo.	Conectar y desconectar varias veces seguidas.
Electrodo de referencia vacío.	Rellenar electrodo de referencia.
Diafragma esmerilado del electrodo de referencia seco.	Permitir la salida de unas gotas de electrolito.

Lecturas inestables

Posibles causas	Solución
Preparación inadecuada de muestras.	Añadir ISA.
Diafragma esmerilado del electrodo de referencia seco.	Permitir la salida de unas gotas de electrolito.
Membrana selectiva agotada.	Cambiar el electrodo.
Temperatura no constante.	Termostatizar o esperar que todas las disoluciones estén a la misma temperatura.

Pendiente incorrecta

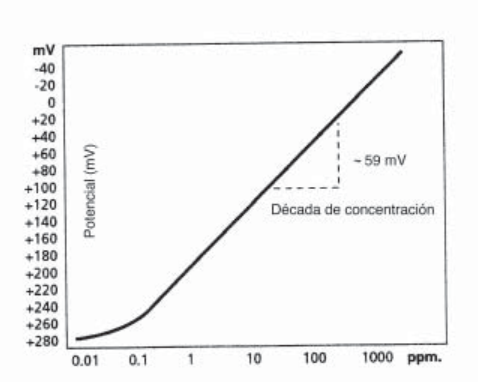
Posibles causas	Solución
Disoluciones de calibración contaminadas o incorrectamente diluidas.	Preparar nuevas disoluciones patrón.
Preparación incorrecta de los patrones.	Añadir ISA.
Membrana dañada o agotada.	Cambiar el electrodo
Signo incorrecto.	Verificar el signo de los mV leídos.

Un poco de teoría

Los electrodos ion selectivos poseen una membrana sensible y selectiva a un ion en particular.
Cuando se sumerge el electrodo selectivo en la muestra, la membrana desarrolla un potencial debido a una reacción selectiva y espontánea.
Para medir este potencial, además del electrodo selectivo, indicador, es necesario un electrodo de referencia.
Variables a tener en cuenta en una medida con ISE:

Escala de medida

Es la escala de concentración del ion a seguir en la cual el electrodo es "sensible" a una variación de la misma.
Puede dividirse en dos zonas:
- Zona lineal
- Zona no lineal



Siempre se recomienda trabajar en la zona lineal, ya que la zona no lineal exige una calibración con al menos 5 patrones y una interpolación manual.

Electrodo de referencia

La función del electrodo de referencia es proporcionar un potencial constante frente al que poder medir las variaciones debidas al electrodo indicador.
Es muy importante escoger el electrolito de referencia adecuado. Para ello deben cumplirse los siguientes requisitos:
- La fuerza iónica del electrolito debe ser muy superior a la de la muestra.
- Debe ser una solución equitrasferente. Las velocidades del catión y del anión deben ser lo más parecidas posible.
- No debe reaccionar con la muestra.
- No debe contaminar la muestra. Nunca debe contener el ion a medir.

Temperatura

El comportamiento de los electrodos selectivos frente a la temperatura no es tan conocido como el de los de pH, por esta razón no se habla de compensación de temperatura en las medidas con ISE.
Es necesario que la temperatura permanezca constante durante el análisis con electrodo selectivo, tanto durante la calibración con patrones como durante la medida en las muestas.

Fuerza iónica

El potencial de un electrodo selectivo responde a la actividad de los iones, no a su concentración.
Para que la actividad de un ion y su concentración se parezcan, se añade tanto a los patrones como a las muestras un ajustador de fuerza iónica, ISA.
Se trata de una disolución de fuerza iónica elevada que no interfiere con la muestra y que iguala la fuerza iónica de patrones y muestras.

pH de la muestra
El pH de la muestra debe encontrarse en una determinada escala, en unos casos debido a las interferencias de H+ y OH-, en otros casos debido a que las membranas trabajan correctamente en una determinada zona de pH.

Interferencias del electrodo
Si en una muestra hay presentes iones que afectan al electrodo selectivo, éste responderá tanto a los iones de interés como a los interferentes. Por lo tanto es necesario garantizar que no hay especies interferentes antes de iniciar el análisis.

Interferencias del método
Si la especie a medir no está "libre", es decir está enlazada a otras especies o absorbida, no puede ser medida. En estos casos es necesario tratar previamente la muestra para que el ion a seguir se encuentre en forma "libre".

Accesorios de recambio

Código	Descripción
52 41	Electrodo de referencia, de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) con electrolito intermedio
95 21	Electrolito intermedio para el electrodo de referencia KNO_3 1 M, frasco 250 ml

Electrodo suministrado por:

CRISON INSTRUMENTS, S.A.
SERVICIO POSTVENTA
Tel. 935 550 318
Fax. 935 400 857

E-Mail: postventa@crison.es

Edición: Abril 2006 Código: 10092